

Über Verbindungen der Erdmetalle mit organischen Radicalen.

Von W. Hallwachs und A. Schafařík.

Der eine von uns hat nachgewiesen, dass die bisher angenommene Homologie des Vanadiums mit Molybdän und Scheel in den Atomvolumen des Vanadiums und seiner Verbindungen keine Bestätigung findet; wohl aber fanden sich Andeutungen, die es als möglich erscheinen lassen, dass das Vanadium zum Tellur in einem ähnlichen Verhältnisse stehe wie das Arsen zum Brom (nach Dumas' scharfsinniger Parallele der Arsenreihe mit der Reihe der Halogene). Um eine Stütze für diese Ansicht zu gewinnen, schien es vor allem nöthig, das Verhalten des Metalles gegen Jodäthyl zu studiren, und es ist natürlich, dass dabei der Gedanke entstand, noch andere leichte Metalle in dieser Richtung zu behandeln. Die beiden Genannten haben sich zu dieser Arbeit verbunden und geben hier eine vorläufige Anzeige von den ersten höchst interessanten Resultaten derselben, da bei den grossen experimentalen Schwierigkeiten, die hier zu überwinden sind, die genaueren Details nur langsam vorrücken können.

Metallisches Magnesium, grob zerkleinert und mit seinem gleichen Volumen vollkommen entwässerten Jodäthyl in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Jodäthyl an und setzt Jodmagnesium ab; bei $+100^{\circ}$ geht die Zersetzung ziemlich schnell vor sich; bei $+150^{\circ}$ bis $+180^{\circ}$ sind 5 Gramme Jodäthyl in einem Tage zersetzt; das Magnesium ist in eine weisse Masse verwandelt, die Flüssigkeit verschwunden. Beim Öffnen der Röhre entweicht mit Heftigkeit Gas und die weisse Masse liefert erhitzt ein farbloses flüchtiges Liquidum, welches penetrant zwiehelartig riecht, bei der kleinsten Spur hinzutretender Luft weisse Wolken von Magnesia absetzt und an der Luft erwärmt dichte weisse Dämpfe verbreitet, aber sich nicht von selbst entzündet. Es besteht wahrscheinlich aus freien Kohlenwasserstoffen mit Spuren von Äthylmagnesium; die Hauptmenge des letzteren ist

offenbar in der weissen Masse mit Jodmagnesium verbunden; denn diese behält auch noch nach anhaltendem und starkem Erhitzen die Eigenschaft Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zu zersetzen, wobei bedeutende Erhitzung eintritt und ein penetrant riechendes Gas entwickelt wird.

Fein zerschnittenes Aluminiumblech mit seinem doppelten Volumen Jodäthyl eingeschmolzen greift letzteres erst über $+100^{\circ}$ an; bei $+180^{\circ}$ geht die Zersetzung sehr rasch; in zwei Tagen sind 5 Gramme Jodäthyl zersetzt und in ein dickes syrupähnliches Liquidum verwandelt, trübe durch einen grauen Schlamm (Silicium- und Eisengehalt des käuflichen Aluminiums). Beim Öffnen entweicht wenig Gas, aber jeder Tropfen des Liquidums verbrennt an der Luft mit prachtvoller Feuererscheinung und unter Bildung weisser, brauner und violetter Dämpfe: zugleich fliegen lockere Flocken von Thonerde-Pompholix herum. Der Röhreninhalt, im Kohlensäureströme abdestillirt, lässt ein schweres farbloses Öl von ungemein hohem Siedepunkte übergehen, welches wahrscheinlich Äthylaluminium ist und ebenfalls Wasser auf das heftigste zersetzt. Es ist leicht einzusehen, dass auch, wenn kein Aluminiumjodür (AlJ) gebildet wird, das Äthylaluminium doch eben so gut Al_2Aet_3 als Al -Aet (oder vielmehr Al_2Aet_2) sein kann.

Pulverförmiges Vanadin (aus VCl_3 durch Wasserstoff reducirt) greift Jodäthyl bei $+180^{\circ}$ nur langsam an und liefert ein tiefrothes Liquidum, dessen nähere Untersuchung bis jetzt am Mangel des Materials scheiterte. Es ist von entscheidender Wichtigkeit, ob hier $AetVJ$ (analog Telluräthyljodür $AetTeJ$) oder Aet_3VJ (analog Riche's Met_3WJ) entsteht.

Phosphor, Selen (beide amorph) und Tellur greifen das Jodäthyl leicht und rasch an, liefern auch wohl nur die schon bekannten Verbindungen; Bor und Silicium haben dagegen noch keine bestimmten Resultate gegeben, wiewohl nicht zu zweifeln ist, dass auch hier entsprechende Verbindungen existiren. Ebenso gedenken wir noch Beryllium und Zirkonium in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

War es zwar auch nach den Entdeckungen der letzten Jahre (wir erinnern nur an Stannäthyl und Plumbäthyl) höchst wahrscheinlich geworden, dass alle Elemente in Verbindung mit organischen Radicalen darstellbar seien, so ist es doch überraschend, die Metalle

der sonst so trägen und feuerfesten Erden durch Äthyl in volatile, brennbare, ja selbstentzündliche Liquida verwandelt zu sehen, deren Atomvolumina und Dampfdichten gewiss zu weiteren Aufschlüssen über die bis jetzt so räthselhafte moleculare Natur der anderthalb-atomigen Radicale führen werden; und gerade darum erscheint es unbedingt nöthig, neben Aluminium auch Beryllium, Zirkonium, Eisen und Chrom zu untersuchen. Zwar wissen wir durch Frankland, dass Eisen das Jodäthyl auch bei $+200^{\circ}$ nicht angreift, und für Chrom ist nach Analogie dasselbe zu erwarten: aber Cahour's und Hofmann's Meisterarbeit über die Phosphorbasen hat uns im Zinkäthyl ein Mittel von vielleicht unbeschränkter Anwendbarkeit kennen gelehrt, dass diese Schwierigkeit verschwinden macht. Um die Wichtigkeit der hier zu erwartenden Resultate nur anzudeuten, genügt es darauf aufmerksam zu machen, dass die Einwirkung des Zinkäthyls auf Uranylchlorür (U_2O_2Cl) einen äthylhaltigen Körper von der Formel C_2O_2Aet geben wird, dessen Eigenschaften die Controverse über die Uranylfrage entscheiden müssen. Ist das Uransesquioxyd in der That Uranylloxid, so wird obige Verbindung als Verbindung zweier Radicale, als Uranyläthylür, indifferent sein (in dem Sinne wie Zinkäthyl); sind aber die drei Sauerstoffatome des Uranoxydes gleichartig (wenn auch nicht gleichwerthig) so wird die Verbindung U_2O_2Aet als Base auftreten. Ebenso wird die Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorechromsäure CrO_2Cl einen Körper CrO_2Aet geben, der indifferent ist, wenn die Chromsäure in der That die Constitution $\left. \begin{array}{l} CrO_2 \\ CrO_2 \end{array} \right\} O_2$ hat, sauer dagegen, eine wahre äthylirte Chromsäure, wenn alle drei Sauerstoffatome der Chromsäure (sei es auch ungleichmässig) zu ihrer Acidität beitragen.

Es versteht sich aber von selbst, dass bei allen diesen Versuchen an der Stelle des Zinkäthyls das Aluminiumäthyl wegen seiner geringeren Flüchtigkeit und wegen seiner schärfer ausgesprochenen elektropositiven Eigenschaften mit dem grössten Vortheile wird angewandt werden können.